



Dendritische Fluoralkohole als Katalysatoren für die Epoxidierung von Olefinen mit Wasserstoffperoxid**

Albrecht Berkessel,* Jan Krämer, Florian Mummy, Jörg-M. Neudörfl und Rainer Haag

Professor Waldemar Adam zum 75. Geburtstag gewidmet

Fluorierte Alkohole wie 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) oder 1,1,1,3,3-Hexafluor-2-propanol (HFIP) sind dafür bekannt, dass sie die Geschwindigkeit und Selektivität von Reaktionen erhöhen können, die über vollständig oder partiell kationische Übergangszustände verlaufen.^[1] Hohe Ionisationskraft,



ausgeprägte H-Brücken-Donorfähigkeit und besonders ihre niedrige Nukleophilie sind die Ursache der genannten Effekte.^[2] Bei der Epoxidierung von Olefinen mit Wasserstoffperoxid wurden sehr bemerkenswerte Beschleunigungen (bis zu 10^5) bei Verwendung von TFE und besonders von HFIP als Lösungsmittel erreicht.^[3] Ähnliches gilt für bestimmte Baeyer-Villiger-Oxidationen von Ketonen mit wässrigem H_2O_2 , die als kationische Umlagerungen von peroxidischen Keton- H_2O_2 -Addukten verlaufen.^[4] Die Oxidation von Thioethern mit wässrigem H_2O_2 zu Sulfoxiden verläuft in Fluoralkoholen als Lösungsmittel mit bemerkenswerter Selektivität, praktisch ohne Überoxidation zu Sulfonen.^[5]

Die Anwendungsbreite von wässrigem H_2O_2 – dem derzeit wohl „saubersten“ und zugleich leicht zugänglichen Oxidationsmittel neben O_2 – wird durch die Verwendung von fluorierten Alkoholen als Lösungsmittel deutlich erhöht. Allerdings ist die Notwendigkeit, Fluoralkohole als Lösungsmittel zu verwenden, wegen ihres hohen Preises eine unerwünschte Einschränkung für die Anwendung im Großmaßstab.

Ein Lösungsansatz hierfür kann darin bestehen, statt eines Fluoralkohol-Lösungsmittels einen Fluoralkohol-Kata-

lysator (in konventionellem Lösungsmittel) einzusetzen. Unsere früheren Untersuchungen zum Mechanismus der HFIP-katalysierten Epoxidierung mit H_2O_2 hatten ergeben, dass multiple H-Brücken zwischen dem Fluoralkohol und H_2O_2 der zentrale Faktor sind.^[3] Die elektrophile Aktivierung des Oxidationsmittels durch multiple H-Brücken, die von zwei oder gar drei HFIP-Molekülen ausgehen, ist in Abbildung 1 gezeigt. Besonders wichtig ist, dass cyclische H-Brücken-Netzwerke gebildet werden, die einen (fast) barrierefreien Protonentransfer vom proximalen O-Atom (welches das Epoxid-O-Atom wird) des H_2O_2 zum distalen ermöglichen. Für die Bildung derartiger supramolekulärer H-Brückennetzwerke ist eine hohe lokale Konzentration des Fluoralkohols nötig – wie sie durch den Einsatz als Lösungsmittel

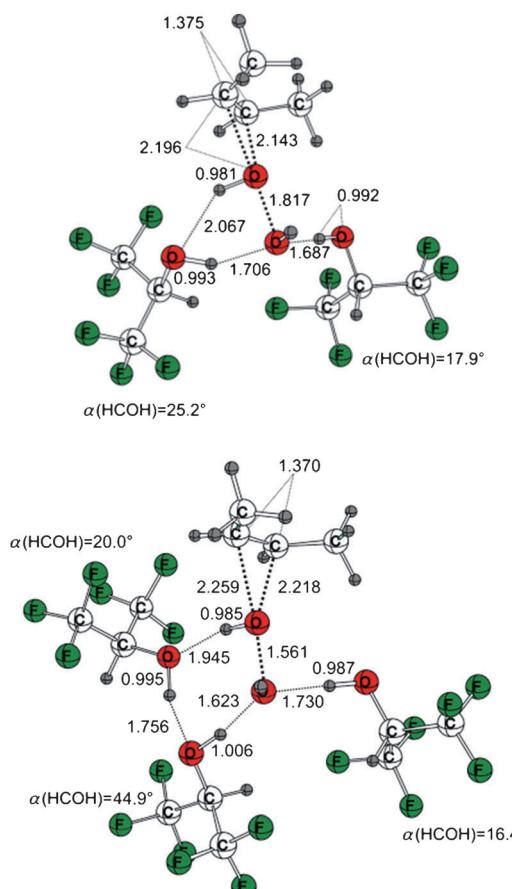


Abbildung 1. Katalyse der Epoxidierung von (Z)-2-Buten, bewirkt durch H-Brückennetzwerke, die von zwei (oben) oder drei (unten) HFIP-Molekülen aufgespannt werden (aus Lit. [3b]).

[*] Prof. Dr. A. Berkessel, J. Krämer,^[+] Dr. J.-M. Neudörfl

Department für Chemie, Universität zu Köln

Greinstraße 4, 50939 Köln (Deutschland)

E-Mail: berkessel@uni-koeln.de

Homepage: <http://www.berkessel.de>

Dr. F. Mummy,^[+] Prof. Dr. R. Haag

Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin

Takustraße 3, 14195 Berlin (Deutschland)

[+] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

[**] Wir bedanken uns für großzügige Förderung durch den Fonds der Chemischen Industrie. J.K. dankt Henkel KGaA (Düsseldorf) für ein Doktoranden-Stipendium. A.B. dankt für Mittel aus dem COST-Programm „Organocatalysis“ (CM0905), R.H. dankt dem Exzellenzcluster „UniCat“ für die finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201206003> zu finden.

gewährleistet wird. Fluoralkohole als Kopfgruppen eines hochverzweigten Polymers könnten den katalytischen Einsatz ermöglichen: Auf diese Weise würde eine hohe lokale Konzentration sichergestellt, ebenso die Kompatibilität sowohl mit dem sehr polaren wässrigen H_2O_2 als auch mit dem Olefinsubstrat und weiterem Lösungsmittel. Als polymeren Träger haben wir hochverzweigtes Polyglycerin (hPG, **1**) ausgewählt. Wir beschreiben hier die Herstellung von hPG-Derivaten mit HFIP-Kopfgruppen (Abbildung 2) und ihre

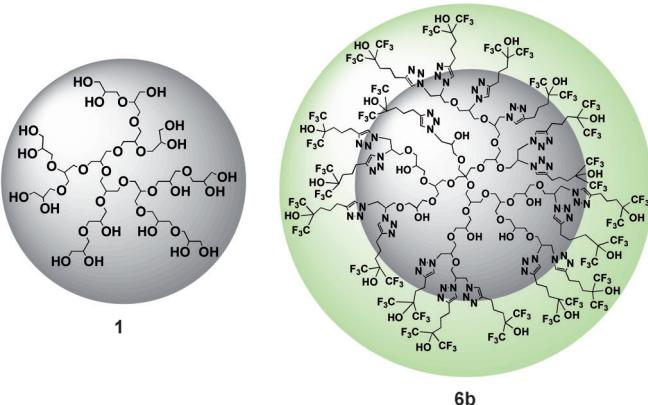
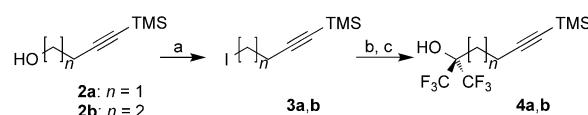


Abbildung 2. Mit HFIP-Kopfgruppen versehene, dendritische Oxidationskatalysatoren (**6b**) auf Basis von hochverzweigtem Polyglycerin **1**.

Anwendung als metallfreie Katalysatoren für die Epoxidierung von Olefinen mit Wasserstoffperoxid.

Wir haben kürzlich darüber berichtet, dass das hochverzweigte Polyglycerin **1** (Abbildung 2) als löslicher und hoch beladbarer Träger im Bereich der organischen Synthese^[6,7] und Katalyse Anwendung gefunden hat.^[8,9] Dieser Polyether mit dendritischer Struktur weist primäre und sekundäre Hydroxygruppen auf und kann durch anionische Ringöffnungs-Polymerisation von Glycidol leicht im Kilogramm-Maßstab hergestellt werden.^[10] Die Hydroxygruppen können einfach zu anderen funktionellen Gruppen, wie Azid oder Amin, umgewandelt werden. Die hohe lokale Konzentration der funktionellen Gruppen (13.5 mmol g^{-1} , ca. 100 pro PG-Molekül), die gute Löslichkeit in einer Vielzahl organischer Lösungsmittel (in Abhängigkeit von den jeweiligen funktionellen Gruppen), die chemische Stabilität (reaktionsträge Etherbindungen) und die geringe Koordinationsneigung machen die Attraktivität dieser dendritischen Polymere als Träger für viele unterschiedliche Katalysatoren aus.

Für die Herstellung des in Abbildung 2 gezeigten, polymeren Oxidationskatalysators haben wir die Alkinyl-Fluoralkohole **4a** und **4b** als HFIP-Analoga eingesetzt. Diese wurden in drei bzw. vier Stufen aus kommerziell erhältlichem 3-Butinol (für **4a**) bzw. 4-Pentinol (für **4b**) hergestellt (Schema 1). Zunächst wurde das terminale Alkin durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium und Trimethylsilylchlorid quantitativ silyliert (in Schema 1 nicht gezeigt).^[11] Die resultierenden TMS-geschützten Alkinole **2a,b** wurden durch Umsetzung mit Triphenylphosphin, Iod und Imidazol in die



Schema 1. Synthese der Bis(trifluormethyl)alkinole **4a** und **4b**. Reagenzien und Reaktionsbedingungen: a) Imidazol, $PPPh_3$, I_2 , Et_2O/CH_3CN , $0^\circ C$; **3a** 85%, **3b** 90%; b) Zn , $C_2H_4Br_2$, $TMS-Cl$, DMF , RT ; c) HFA , $CuBr \cdot Me_2S$, DMF , $-40^\circ C$; **4a** 72%, **4b** 65%. TMS = Trimethylsilyl.

Iodverbindungen **3a,b** umgewandelt.^[11,12] In der letzten Synthesestufe wurden die Iodide **3a,b** durch Umsetzung mit metallischem Zink, 1,2-Dibromethan und Trimethylsilylchlorid in die entsprechende Organozinkverbindung überführt. Diese wurde anschließend in Gegenwart von Cu^I an Hexafluoraceton (HFA) addiert, wodurch die tertiären Fluoralkohole **4a** und **4b** in guten Ausbeuten gebildet wurden (Schema 1).^[13]

Wie zu erwarten sind die Fluoralkohole **4a** und **4b** starke Wasserstoffbrücken-Donoren, ähnlich wie die „Grundverbindung“ HFIP. Die Strukturen ihrer 2:1-Addukte mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) im Kristall sind in Abbildung 3 gezeigt.^[14] Beide Strukturen weisen relativ kurze

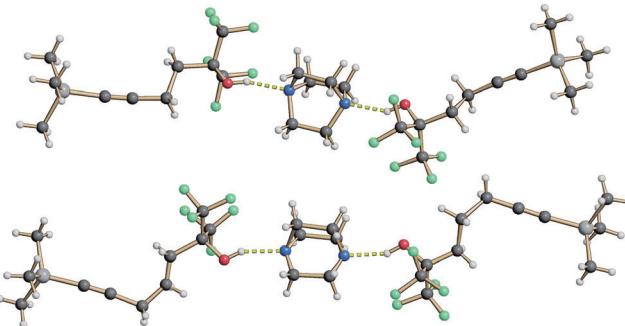
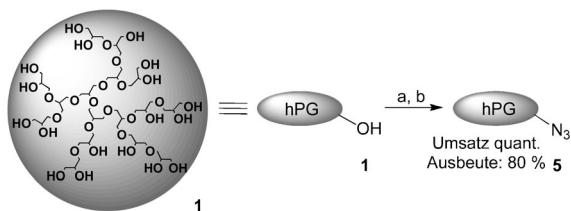


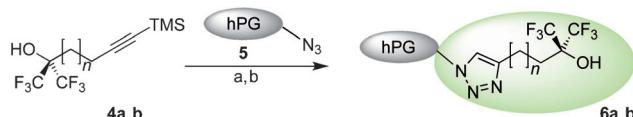
Abbildung 3. Strukturen der DABCO-Addukte der Bis(trifluormethyl)alkinole **4a** (oben) und **4b** (unten) im Kristall. Dunkelgrau C, weiß H, blau N, rot O, grün F, hellgrau Si.

(ca. 2.65 \AA) und fast lineare H-Brücken zwischen dem Fluoralkohol und dem *tert*-Amin-Akzeptor auf. Durch 1H -NMR-spektroskopische Titration der Fluoralkohole **4a** und **4b** gegen THF als H-Brücken-Akzeptor wurden die Assoziationskonstanten der Komplexe zu (12 ± 1) und $(16 \pm 1) \text{ L mol}^{-1}$ für **4a** bzw. **4b** bestimmt. Diese Werte liegen in einem ähnlichen Bereich wie der des HFIP-THF-Komplexes (65 L mol^{-1}).^[3,15]

Als polymeren Träger haben wir Azid-modifiziertes hPG (hPG-N₃, **5**) ausgewählt, das ausgehend von **1** ($M_n = 10 \text{ kDa}$) in zwei Stufen, nämlich durch Mesylierung und anschließende Substitution mit Natriumazid (Schema 2), zugänglich ist. Die beiden Alkinole **4a** und **4b** wurden mithilfe einer Klick-Reaktion^[16] in hoher Ausbeute an **5** gekuppelt (Schema 3). Die resultierenden polymeren Katalysatoren **6a,b** wurden mithilfe von Membran-Ultrafiltration gereinigt (lösungsmittelbeständige Millipore-Rührzelle) und durch 1H -, ^{13}C -, ^{19}F -NMR- sowie IR-Spektroskopie charakterisiert.

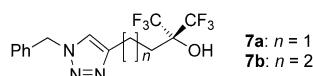


Schema 2. Umwandlung der funktionellen Gruppen von dendritischem Polyglycerin. Reagenzien und Reaktionsbedingungen: a) MsCl, Pyridin, 0 °C, 16 h; b) NaN₃, DMF, 100 °C, 16 h. Ms = Mesyl.



Schema 3. Synthese der hPG-HFIP-Katalysatoren **6a** und **6b**. Reagenzien und Reaktionsbedingungen: a) TBAF, THF, RT, 20 min; b) Natriumascorbat, CuSO₄, THF/H₂O, RT, 24 h; **6a** 84%, **6b** 81%. TBAF = Tetra-*n*-butylammoniumfluorid.

Die Beladung der Polymere (Molzahl Fluoralkoholgruppen relativ zur Polymermasse) wurde ¹⁹F-NMR-spektroskopisch und unter Verwendung von 4-Trifluormethylazolin als internem Standard zu 3.0 mmol „HFIP“ g⁻¹ für Katalysator **6a** und zu 2.9 mmol „HFIP“ g⁻¹ für **6b** bestimmt. Für Vergleichsexperimente wurden durch Einsatz von Benzylazid anstelle des hPG-Azids **5** zusätzlich die niedermolekularen Verbindungen **7a, b** hergestellt.



Als nächster Schritt wurde die katalytische Aktivität der dendritischen Fluoralkohole **6a** und **6b** mit jener der niedermolekularen Analoga **7a** und **7b** und der von HFIP selbst verglichen. Als Testreaktion wurde die Epoxidierung von Cycloocten^[17] mit wässrigem Wasserstoffperoxid gewählt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die beiden dendritischen HFIP-Analoga **6a** und **6b** erwiesen sich als

Tabelle 1: Epoxidierung von Cycloocten mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart der Katalysatoren **6a, b** und **7a, b**.^[a]

Nr.	Kat.	t [h]	Umsatz		Ausb. [%] ^[b]
			[%] ^[b]	Ausb. [%] ^[b]	
1	hPG-HFIP (6a)	24	quant.	quant.	
2	hPG-HFIP (6b)	24	quant.	quant.	
3	Bn-HFIP (7a)	24	13	11	
4	Bn-HFIP (7b)	24	11	<10	
5	HFIP	24	16	14	

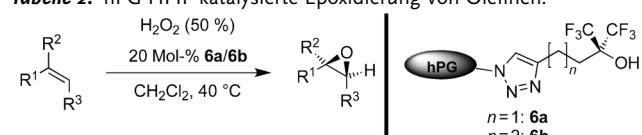
[a] Reaktionsbedingungen: siehe allgemeine Vorschrift zur Epoxidierung (Experimentelles), 20 Mol-% „HFIP-Äquivalente“. [b] Gaschromatographisch bestimmt.

katalytisch wesentlich aktiver als die niedermolekularen Analoga **7a, b** oder HFIP selbst. [Die Katalysatorkandidaten wurden in jeweils gleicher Konzentration an Fluoralkohol (20 Mol-% relativ zum Olefin) eingesetzt.] Der beobachtete positive dendritische Effekt bestätigt zum einen das eingangs geschilderte Design-Konzept und ist zum anderen im Einklang mit dem in Abbildung 1 gezeigten Modell des Übergangszustandes, das multiple Wechselwirkungen mehrerer HFIP-Moleküle als Kernaspekt enthält.^[1,3]

Als nächstes haben wir die Reaktionsbedingungen bezüglich Lösungsmittel, Temperatur, Art des eingesetzten wässrigen Wasserstoffperoxids (pH-Wert, Konzentration) sowie der Olefin- und Katalysatorkonzentrationen optimiert. In unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan oder Toluol sind die Katalysatoren praktisch unlöslich, und die Epoxidierungsgeschwindigkeit geht nicht über die der Hintergrundreaktion hinaus. In polaren H-Brückenakzeptor-Lösungsmitteln wie 1,4-Dioxan, Ethylacetat oder Ethanol ist die Löslichkeit sehr gut, es wurde jedoch ebenfalls keine signifikante Beschleunigung beobachtet. Offenbar wirken H-Brückenakzeptoren – wie beim HFIP selbst – als Inhibitoren.^[18] Die besten Ergebnisse wurden bei einer Oleinkonzentration von 0.125 M und einer Katalysatorkonzentration von 0.025 M (20 Mol-% Fluoralkohol-Äquivalente) in einem Zweiphasensystem erzielt, bestehend aus ungepuffertem wässrigem Wasserstoffperoxid (50 Gew.-%) und einem halogenierten Lösungsmittel wie Dichlormethan, bei Temperaturen von ca. 40 °C.

Unter den optimierten Reaktionsbedingungen wurden verschiedene Olefine als Substrate eingesetzt. Wie in Tabelle 2 zusammengefasst, wurden mit 20 Mol-% der dendritischen Fluoralkohole **6a** und **6b** sehr gute Umsätze und Epoxidausbeuten erzielt. Da sich die Katalysatorbeladung von 20 Mol-% auf die Menge des Fluoralkohols bezieht, haben wir das Ziel, Fluoralkohole substochiometrisch als Epoxi-

Tabelle 2: hPG-HFIP-katalysierte Epoxidierung von Olefinen.^[a]



Nr.	Substrat	t [h]	Kat.	Umsatz [%] ^[b]	Ausb. [%] ^[b]
1		15	6a	98	95
		16	6b	97	93
2		15	6a	98	10–26 ^[c]
		19	6b	95	90
3		19	6a	97	94
		19	6b	95	90
4		24	6a	quant.	quant.
		23	6b	quant.	quant.
5		72	6a	48	35
		72	6b	98	28
6		72	6a	37	28
		70	6b	42	32

[a] Reaktionsbedingungen: siehe allgemeine Vorschrift zur Epoxidierung (Experimentelles). [b] Gaschromatographisch bestimmt. [c] Produktेपoxid unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil.

dierungskatalysatoren einzusetzen, erreicht. Wie auch bei der Verwendung von Fluoralkoholen als Lösungsmittel,^[19–21] werden cyclische Alkene wie Cyclohexen, 1-Methyl- und 1-Phenylcyclohexen oder Cycloocten von den dendritischen Katalysatoren **6a,b** besonders effektiv umgesetzt (Tabelle 2, Nr. 1–4). Kontrollexperimente haben ergeben, dass die geringe Epoxidausbeute im Fall des 1-Methylcyclohexens (Tabelle 2, Nr. 2) auf die Instabilität des Produktepoxids unter den Reaktionsbedingungen zurückzuführen ist – wiederum in Übereinstimmung mit der Verwendung von Fluoralkoholen als Lösungsmittel.^[19–21] In ähnlicher Weise werden Styrol (Tabelle 2, Nr. 5) und 1-Octen (Tabelle 2, Nr. 6) mit mäßiger Effizienz umgesetzt.

Als Beispiel für die Sulfoxidation von Thioethern haben wir Thioanisol den Reaktionsbedingungen ausgesetzt (nicht in Tabelle 2 aufgeführt). Die dendritischen Katalysatoren **6a,b** zeigen die für Thioether-Oxidationen in Fluoralkoholen typische hohe Selektivität zugunsten der Sulfoxidbildung – im Fall des Thioanisols wurde das Sulfoxid PhS(O)Me quantitativ gebildet und praktisch kein Sulfon.

Ein zusätzlicher Vorteil hochmolekularer polymerer Katalysatoren ist ihre leichte Abtrennbarkeit, eine Voraussetzung für mehrfachen Einsatz. Auch im hier beschriebenen Fall konnten die Katalysatoren **6a,b** durch Ultrafiltration wiedergewonnen werden. Mit Cycloocten als Testsubstrat wurden die dendritischen HFIP-Analoga ohne merklichen Ausbeuteverlust zweifach wiederverwendet.

Zusammenfassend konnten wir zeigen, dass die Anknüpfung von Fluoralkohol-Kopfgruppen an lösliche dendritische Träger eine neue Generation von Organokatalysatoren zugänglich macht, deren katalytische Wirkung multiplen H-Brücken zugeschrieben wird. Im hier vorliegenden Fall wurde die hohe lokale Konzentration an Fluoralkohol-Gruppen für die elektrophile Aktivierung von Wasserstoffperoxid genutzt. Erstmals konnten so Fluoralkohole in katalytischen (substoichiometrischen) Mengen verwendet werden, während bis dato ihr Einsatz als Lösungsmittel notwendig war. Der beobachtete positive dendritische Effekt bestätigt zum einen das eingangs geschilderte Design-Konzept und stützt zum anderen die Vorstellung, dass mehrere HFIP-Moleküle am Übergangszustand der Fluoralkohol-katalysierten Epoxidierung mit H₂O₂ beteiligt sind. Außer der Olefin-Epoxidierung bewirken unsere dendritischen Katalysatoren die selektive Sulfoxidation von Thioethern mit H₂O₂. Wir sind davon überzeugt, dass dieser neuartige Katalysatortyp weitere Anwendungen finden wird, etwa für andere elektrophile Oxidationen mit Peroxiden als O-Donoren oder allgemein für Umsetzungen, bei denen eine Substrataktivierung und/oder Stabilisierung von Übergangszuständen durch H-Brückennetzwerke angenommen werden.^[21]

Experimentelles

a) Klick-Reaktion und Charakterisierung der dendritischen Katalysatoren:

1. In-situ-Entschützung der TMS-geschützten Alkine: **4a** (1.52 g, 5.2 mmol) und Tetra-*n*-butylammoniumfluorid-Trihydrat (1.8 g, 5.72 mmol, 1.1 Äquiv.) wurden in THF gelöst und bei Raumtempe-

ratur gerührt, bis die dünnenschichtchromatographische (DC-)Kontrolle vollständigen Umsatz anzeigen (ca. 30 min).

2. Klick-Reaktion: Das Polyglycerinazid **5** (515 mg, 5.2 mmol Azid, 1 Äquiv.) wurde zusammen mit Diisopropylethylamin (88 µL, 0.52 mmol, 0.1 Äquiv.) in THF gelöst, die Lösung wurde zu jener des entschützten Alkins zugefügt. Nach 5 min wurde Natriumascorbat (103 mg, 0.52 mmol, 0.1 Äquiv.; gelöst in 1.5 mL Millipore-Wasser) zugegeben, gefolgt von Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (130 mg, 0.52 mmol, 0.1 Äquiv.; gelöst in 1.5 mL Millipore Wasser). Die Reaktionsmischung wurde über Nacht (16 h) bei Raumtemperatur gerührt (Vollumsatz laut DC-Kontrolle). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde mit Wasser verdünnt und mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden solange mit gesättigter wässriger EDTA-Lösung gewaschen, bis die EDTA-Lösung keine blaue Farbe mehr annahm. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt durch Ultrafiltration [Millipore-geführte Ultrafiltrationszelle (XFUF07601); Lösungsmittel: Methanol; Membran aus regenerierter Cellulose mit einer Ausschlussgrenze von 5 kDa] gereinigt. Der polymere Katalysator **6a** wurde in 84% Ausbeute (1.4 g) erhalten. Die Beladung mit Fluoralkohol-Kopfgruppen wurde zu 3.0 mmol g⁻¹ bestimmt.

¹H-NMR (700 MHz, [D₆]DMSO): δ = 8.16–7.42 (m, 1 H, Triazol), 5.30–4.60 (funktionalisierte primäre/sekundäre PG-Gruppen), 4.09–3.01 (PG), 2.89–2.66 (m, 2 H, H₄), 2.26–2.03 ppm (m, 2 H, H₃). ¹³C-NMR (176 MHz, [D₆]DMSO): δ = 145.6 (s, Triazol), 123.9 (s, C-1), 122.1 (s, Triazol), 78.5 (br, PG), 75.7 (m, C-2), 70.1 (br, PG), 60.2 (br, PG), 50.3 (br, PG), 30.3 (s, C-3), 18.6 ppm (s, C-4). ¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₃OD): δ = -77.01 ppm (s). IR: ν = 3145, 3079, 2956, 2882, 2736, 1732, 1704, 1556, 1454, 1283, 1199, 1137, 1035, 967, 930 cm⁻¹.

In gleicher Weise wurde der polymere Katalysator **6b** aus dem TMS-geschützten Alkin **4b** und Polyglycerinazid **5** in 81 % Ausbeute (1.4 g) hergestellt. Die Beladung mit Fluoralkohol-Kopfgruppen wurde zu 2.9 mmol g⁻¹ bestimmt.

¹H-NMR (700 MHz, [D₆]DMSO): δ = 7.88–7.30 (m, 1 H, Triazol), 5.30–4.63 (funktionalisierte primäre/sekundäre PG-Gruppen), 4.07–3.03 (PG), 2.68–2.43 (m, 2 H, H₅), 1.97–1.83 (m, 2 H, H₃), 1.83–1.65 ppm (m, 2 H, H₄). ¹³C-NMR (176 MHz, [D₆]DMSO): δ = 146.4 (s, Triazol), 123.9 (s, C-1), 122.3 (s, Triazol), 78.4 (br, PG), 75.9 (m, C-2), 70.2 (br, PG), 60.2 (br, PG), 50.2 (br, PG), 30.3 (s, C-3), 25.3 (s, C-5), 22.1 ppm (s, C-4). ¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₃OD): δ = -76.92 ppm (s). IR: ν = 3148, 3089, 2952, 2875, 1728, 1704, 1552, 1462, 1444, 1375, 1286, 1273, 1206, 1178, 1137, 1053, 989, 930, 871, 808 cm⁻¹.

b) Allgemeine Vorschrift für die katalytische Epoxidierung: In einem 1.5-mL-Gefäß wurden das Alken (50 µmol, 1 Äquiv.), Brombenzol (50 µmol, interner Standard) und der Katalysator (0.2 Äquiv.) in CH₂Cl₂ (0.4 mL, *c* = 0.125 mol L⁻¹) suspendiert. Wasserstoffperoxid (1 mmol, 50 Gew.-% in H₂O, 20 Äquiv.) wurde hinzugefügt, und die Reaktionsmischung wurde bei 40 °C 15–72 h gerührt. Zur Reaktionskontrolle wurden 20-µL-Proben entnommen, mit CH₂Cl₂ durch Al₂O₃/MnO₂ filtriert (zur Zersetzung nicht umgesetzten Wasserstoffperoxids) und gaschromatographisch analysiert. GC-Methode: Chiraldex-γ-TA-Säule; 0.9 mL min⁻¹, 5 min bei 40 °C, dann 4 °C min⁻¹ bis 120 °C, 15 min bei 120 °C, dann 5 °C min⁻¹ bis 140 °C.

Eingegangen am 26. Juli 2012

Online veröffentlicht am 21. November 2012

Stichwörter: Epoxidierungen · Fluorierte Alkohole · Hyperverzweigte Polymere · Organokatalyse · Polyglycerin

- [1] A. Berkessel in *Modern Oxidation Methods*, 2. Aufl. (Hrsg.: J. E. Bäckvall), Wiley-VCH, Weinheim, 2010, S. 117–145.
[2] J.-P. Bégué, D. Bonnet-Delpont, B. Crousse, *Synlett* 2004, 18–29.

- [3] a) A. Berkessel, J. A. Adrio, D. Hüttenhain, J.-M. Neudörfl, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8421–8426; b) A. Berkessel, J. A. Adrio, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13412–13420.
- [4] a) A. Berkessel, M. R. M. Andreae, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4661–4664; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4481–4484; b) A. Berkessel, M. R. M. Andreae, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2293–2295.
- [5] a) J. Legros, B. Crousse, J. Bourdon, D. Bonnet-Delpont, J.-P. Bégué, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4463–4466; b) J. Legros, B. Crousse, D. Bonnet-Delpont, J.-P. Bégué, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 3993–3998; c) K. S. Ravikumar, Y. M. Zhang, J. P. Bégué, D. Bonnet-Delpont, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2937–2940.
- [6] S. Roller, H. Zhou, R. Haag, *Mol. Diversity* **2005**, *9*, 305–316.
- [7] a) R. Haag, A. Sunder, A. Hebel, S. Roller, *J. Comb. Chem.* **2002**, *4*, 112–119; b) A. Hebel, R. Haag, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9452–9455.
- [8] C. Hajji, S. Roller, M. Beigi, A. Liese, R. Haag, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1760–1771.
- [9] a) M. Beigi, R. Haag, A. Liese, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 919–925; b) M. Beigi, S. Roller, R. Haag, A. Liese, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2135–2141; c) M. Meise, R. Haag, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 637–642.
- [10] a) A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4240–4246; b) A. Sunder, R. Mülhaupt, R. Haag, H. Frey, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 235–239.
- [11] Beispiel: K. M. Foote, M. John, G. Pattenden, *Synlett* **2001**, *3*, 365–368.
- [12] S. Bräse, H. Wertal, D. Vidovic, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4167–4178.
- [13] J. T. Anderson, P. L. Toogood, E. N. G. Marsh, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4181–4183.
- [14] CCDC 892819 und 892820 (DABCO-Addukte der Bis(trifluoromethyl)alkinole **4a** bzw. **4b**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [15] D. Hüttenhain, Dissertation, Universität zu Köln, **2007**.
- [16] a) H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004; Übersicht: C. W. Tornøe, M. Meldal, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2952–3015.
- [17] U. Neuenschwander, I. Hermans, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 10236–10240.
- [18] A. Berkessel, J. A. Adrio, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 275–280.
- [19] K. Neimann, R. Neumann, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2861–2863.
- [20] M. C. A. van Vliet, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Synlett* **2001**, 248–250.
- [21] A. Berkessel, K. Etzenbach-Effers in *Hydrogen Bonding in Organic Synthesis* (Hrsg.: P. M. Pihko), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, S. 15–42.